

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 33 10054 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:  
**G 21 C 3/20**  
C 22 C 16/00

⑲ Aktenzeichen: P 33 10 054.3  
⑳ Anmeldetag: 19. 3. 83  
㉑ Offenlegungstag: 13. 10. 83

08

DE 33 10054 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
31.03.82 US 363956

⑦1 Anmelder:  
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

⑦4 Vertreter:  
Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000  
Frankfurt

1 4 NOV. 1983

Bibl. Octrolopad

⑦2 Erfinder:  
Adamson, Ronald Bert, 39988 Fremont, Calif., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Kernbrennstoffelement und Verbundbehälter dafür

Kernbrennstoffelement zur Verwendung im Kern eines Kernreaktors mit einem Verbundbehälter, der ein Substrat und eine Auskleidung aus einer verdünnten Zirkoniumlegierung aufweist, welche letztere mit der inneren Oberfläche des Substrats verbunden ist. Die Auskleidung hat eine Dicke von etwa 1 bis 20% der Dicke des Verbundbehälters und sie enthält etwa 0,1 bis etwa 0,5 und vorzugsweise etwa 0,2 bis etwa 0,4 Gew. % Niob. Rest Zirkonium. Die Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung schirmt das Substrat vor Verunreinigungen und Spaltprodukten aus dem Kernbrennstoffmaterial ab und schützt das Substrat vor Spannungskorrosion und -rissen. Die Auskleidung zeigt eine größere Korrosionsbeständigkeit, insbesondere gegenüber Oxidation durch heißes Wasser und Dampf als nicht-legiertes Zirkonium. Das Material für das Substrat ist ausgewählt aus üblichen Umhüllungsmaterialien und es ist vorzugsweise eine Zirkoniumlegierung mit einem höheren Legierungsgehalt als bei der verdünnten Zirkoniumlegierung der Auskleidung. (33 10 054)

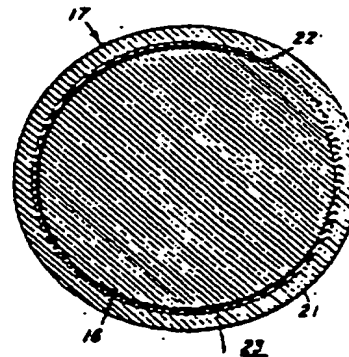


Fig. 2

DE 33 10054 A1

Dr. Horst Schüler  
PATENTANWALT  
EUROPEAN PATENT ATTORNEY

3310054

6000 Frankfurt/Main 1  
Kaiserstrasse 41

Telefon : (0611) 235555  
Telex : 04-16759 mapat d  
Telegramm : mainpatent frankfurt  
Telekopierer : (0611) 25 16 15  
(CCITT Gruppe 2 und 3)  
Bankkonto : 225/0389 Deutsche Bank AG  
Postscheckkonto : 2824 20-602 Frankfurt/M.

Ihr Zeichen/Your ref. : .

Unser Zeichen/Our ref.: 9057-24NT-O4493

Datum/Date : 17. März 1983  
Dr.Sb/V1

GENERAL ELECTRIC COMPANY  
1 River Road  
Schenectady, N.Y./U.S.A.

### Patentansprüche

- (1) Kernbrennstoffelement mit einem zentralen Kern aus einem Körper aus Kernbrennstoffmaterial aus Verbindungen des Urans, Plutoniums, Thoriums und deren Mischungen und einem langgestreckten Verbundbehälter, der den genannten Kern einschließt und einen ein Substrat bildenden äußeren Abschnitt sowie eine Auskleidung aus einer verdünnten Zirkoniumlegierung aus Zirkonium und Niob aufweist, wobei die Auskleidung metallurgisch mit der inneren Oberfläche des Substrates verbunden ist und sie etwa 1 bis etwa 20 % der Dicke des Verbundbehälters ausmacht.
2. Kernbrennstoffelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verdünnte Zirkoniumlegierung der Auskleidung etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-% Niob, Rest Zirkonium umfaßt.
3. Kernbrennstoffelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verdünnte Zirkoniumlegierung der Auskleidung etwa 0,2 bis 0,4 Gew.-% Niob, Rest Zirkonium umfaßt.

3310054

- 2 -

4. Kernbrennstoffelement nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung etwa  
5 bis etwa 15 % der Dicke des Verbundbehälters umfaßt.
5. Verbundbehälter für Kernreaktoren mit einem ein Substrat  
bildenden äußeren Teil aus einer Zirkoniumlegierung und  
einer Auskleidung aus einer verdünnten Zirkoniumlegierung,  
die aus Niob in fester Lösung in Zirkonium besteht, wobei  
die Auskleidung metallurgisch mit der inneren Oberfläche  
des Substrates verbunden ist und sie etwa 5 bis etwa 15 %  
der Dicke des Verbundbehälters ausmacht.
6. Verbundbehälter nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
verdünnte Zirkoniumlegierung der Auskleidung etwa 0,1 bis  
0,5 Gew.-% Niob, Rest Zirkonium umfaßt.
7. Verbundbehälter nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
verdünnte Zirkoniumlegierung der Auskleidung etwa 0,2 bis  
0,4 Gew.-% Niob, Rest Zirkonium umfaßt.
8. Verbundbehälter für Kernreaktoren mit einem ein Substrat  
bildenden äußeren Teil aus einer Zirkoniumlegierung und  
einer Auskleidung aus einer verdünnten Zirkoniumlegierung,  
die etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-% Niob, Rest Zirkonium umfaßt  
und die mit der inneren Oberfläche des Substrates verbunden  
ist.
9. Verbundbehälter nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
verdünnte Zirkoniumlegierung der Auskleidung etwa 0,2 bis  
etwa 0,4 Gew.-% Niob, Rest Zirkonium umfaßt.

10. Verbundbehälter nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung etwa 1  
bis etwa 20 % der Dicke des Verbundbehälters umfaßt.
11. Verbundbehälter nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung etwa 5  
bis etwa 15 % der Dicke des Verbundbehälters umfaßt.
12. Kernbrennstoffelement mit einem langgestreckten Verbundbe-  
hälter, dessen äußerer Teil ein Substrat bildet und aus  
einer Zirkoniumlegierung besteht und einer zusammenhängen-  
den Auskleidung aus einer verdünnten Zirkoniumlegierung mit  
etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-% Niob, Rest Zirkonium, wobei  
die Auskleidung etwa 5 bis etwa 15 % der Dicke des Verbund-  
behälters ausmacht und metallurgisch mit der inneren Ober-  
fläche des Substrates verbunden ist,  
weiter einem zentralen Kern aus Kernbrennstoffmaterial,  
ausgewählt aus Verbindungen des Urans, Plutoniums, Thoriums  
und deren Mischungen, der in dem Behälter enthalten ist und  
diesen teilweise füllt unter Freilassung eines Hohlraumes,  
in dem eine Einrichtung zum Zurückhalten des Kernbrennstoff-  
materials angeordnet ist und  
je einem Verschuß an jedem Ende des Behälters, der integral  
befestigt und abgedichtet ist,  
wobei der Verbundbehälter den Kern aus Kernbrennstoffmate-  
rial so umgibt, daß während des Einsatzes in einem Kern-  
reaktor ein Spalt zwischen dem Kern und dem Verbundbehälter  
bleibt.
13. Kernbrennstoffelement nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
verdünnte Zirkoniumlegierung der Auskleidung etwa 0,2 bis  
etwa 0,4 Niob, Rest Zirkonium umfaßt.

14. Hohler Verbundbehälter für Kernbrennstoff zur Verwendung in einem Kernreaktor,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h ein äußeres Substrat aus einer Zirkoniumlegierung und einer inneren Schutzauskleidung mit einer Dicke im Bereich von etwa 1 bis etwa 20 % der Dicke des Verbundbehälters, wobei die Auskleidung metallurgisch mit der inneren Oberfläche des Substrates verbunden ist und die Auskleidung aus einer verdünnten Zirkoniumlegierung besteht, die im wesentlichen aus Zirkonium und etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-% Niob besteht.
15. Verbundbehälter nach Anspruch 14,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die verdünnte Zirkoniumlegierung etwa 0,2 bis etwa 0,4 % Niob umfaßt.
16. Verbundbehälter nach Anspruch 14,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die aus verdünnter Zirkoniumlegierung bestehende Auskleidung eine Dicke im Bereich von etwa 5 bis etwa 15 % der Dicke des Verbundbehälters hat.
17. Verbundbehälter für Kernreaktoren mit einem ein Substrat bildenden äußeren Teil aus einer Zirkoniumlegierung und einer aus einer verdünnten Zirkoniumlegierung bestehenden Auskleidung, die metallurgisch mit der inneren Oberfläche des Substrates verbunden ist,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Auskleidung im wesentlichen aus Niob in fester Lösung in Zirkonium besteht und einen geringeren Legierungsgehalt hat als das Substrat.
18. Verbundbehälter nach Anspruch 17,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Niobgehalt der Auskleidung im Bereich von etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-% liegt.

19.03.83

3310054

- 5 -

19. Verbundbehälter nach Anspruch 17,  
dadurch gekennzeichnet, daß der  
Niobgehalt der Auskleidung im Bereich von etwa 0,2 bis etwa  
0,4 Gew.-% liegt.
20. Verbundbehälter nach Anspruch 17,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
Auskleidung eine Dicke im Bereich von etwa 1 bis etwa 20 %  
der Dicke des Verbundbehälters aufweist.
21. Verbundbehälter nach Anspruch 17,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
Auskleidung eine Dicke im Bereich von etwa 5 bis etwa 15 %  
der Dicke des Verbundbehälters aufweist.
22. Verbundbehälter für Kernreaktoren mit einem ein Substrat  
bildenden äußeren Teil aus einer Zirkoniumlegierung und  
einer Auskleidung aus einer Zirkoniumlegierung, die einen  
geringeren Legierungsgehalt aufweist als die des Substrates,  
wobei die Zirkoniumlegierung der Auskleidung gebildet ist  
aus Niob in fester Lösung in Zirkonium und die Auskleidung  
metallurgisch mit der inneren Oberfläche des Substrates  
verbunden ist und die Auskleidung etwa 5 bis etwa 15 % der  
Dicke des Verbundbehälters ausmacht.
23. Verbundbehälter nach Anspruch 22,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
Zirkoniumlegierung der Auskleidung etwa 0,1 bis etwa 0,5  
Gew.-% Niob umfaßt, Rest Zirkonium.
24. Verbundbehälter nach Anspruch 22,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
Zirkoniumlegierung der Auskleidung etwa 0,2 bis etwa 0,4  
Gew.-% Niob, Rest Zirkonium umfaßt.

3010034

- 6 -

25. Verbundbehälter für Kernreaktoren mit einem ein Substrat bildenden äußeren Teil aus einer Zirkoniumlegierung und einer Auskleidung aus einer Zirkoniumlegierung, die etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-% Niob, Rest Zirkonium umfaßt und mit der inneren Oberfläche des Substrates verbunden ist.
26. Verbundbehälter nach Anspruch 25,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkoniumlegierung der Auskleidung etwa 0,2 bis etwa 0,4 Gew.-% Niob, Rest Zirkonium umfaßt.
27. Verbundbehälter nach Anspruch 25,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Auskleidung etwa 1 bis etwa 20 % der Dicke des Verbundbehälters ausmacht.
28. Verbundbehälter nach Anspruch 25,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Auskleidung etwa 5 bis etwa 15 % der Dicke des Verbundbehälters ausmacht.

19.03.03

3310054

7

9057-24NT-04493

GENERAL ELECTRIC COMPANY

BeschreibungKernbrennstoffelement und Verbundbehälter dafür

Die Erfindung bezieht sich allgemein auf eine Verbesserung bei Kernbrennstoffelementen zur Verwendung im Kern von Kernspaltungsreaktoren und mehr im besonderen bezieht sie sich auf ein verbessertes Kernbrennstoffelement mit einem Verbundbehälter, der eine Metallauskleidung aus einer niedrig legierten bzw. verdünnten Zirkoniumlegierung aufweist, die Zirkonium und Niob umfaßt, und die mit der inneren Oberfläche eines aus einer Zirkoniumlegierung bestehenden Substrates des Behälters verbunden ist.

Kernreaktoren werden derzeit entworfen, konstruiert und betrieben, bei denen der Kernbrennstoff in Brennstoffelementen enthalten ist, die verschiedene geometrische Formen haben können, wie Platten, Rohre oder Stäbe. Das Brennstoffmaterial ist üblicherweise in einem korrosionsbeständigen nicht-reaktiven, wärmeleitenden Behälter bzw. in einer Umhüllung enthalten. Die Brennstoffelemente sind in einem Gitter in festgelegten Abständen voneinander in einem Kühlmittelkanal zusammengebaut, der eine Brennstoffeinheit bildet. Zur Bildung eines Reaktorkernes, der eine Spaltungsreaktion selbst aufrechterhalten kann, werden ausreichend Brennstoffeinheiten kombiniert. Der Kern seinerseits ist in einem Reaktorgefäß eingeschlossen, durch das Kühlmittel geleitet wird.

Die Umhüllung bzw. der Behälter dient mehreren Zwecken und die beiden Hauptzwecke sind: einmal den Kontakt und chemische Reaktionen zwischen dem Kernbrennstoff und dem Kühlmittel oder dem Moderator, wenn ein solcher vorhanden ist, oder mit beiden zu vermeiden und zweitens zu verhindern, daß radioaktive Spaltprodukte, von denen einige Gase sind, aus dem Kernbrennstoff in das

3310054

8

- 2 -

aterialien für die Umhüllung bzw. den Behälter sind korrosionsbeständiger Stahl, Aluminium und seine Legierungen, Zirkonium und seine Legierungen, Niob, gewisse Magnesiumlegierungen und andere. Ein Fehler im Behälter, d. h. der Verlust von Leckdichtigkeit, kann Kühlmittel oder Moderator und die damit verbundenen Systeme mit langlebigen radioaktiven Produkten bis zu einem Grad vergiften, der den Betrieb der Anlage beeinträchtigt.

Bei der Herstellung und dem Betrieb von Kernbrennstoffelementen, die gewisse Metalle und Legierungen für die Umhüllung benutzen, sind aufgrund von mechanischen Beanspruchungen oder chemischen Reaktionen unter gewissen Umständen Probleme aufgetreten. Zirkonium und seine Legierungen ergeben unter normalen Umständen ausgezeichnete Kernbrennstoffbehälter, da sie geringe Neutronen-Absorptionsquerschnitte haben und bei Temperaturen unterhalb von 400°C fest, duktil, außerordentlich stabil und relativ nicht-reaktiv in Gegenwart von entmineralisiertem Wasser oder Dampf sind, die üblicherweise als Reaktorkühlmittel und -moderatoren benutzt werden.

Aufgrund der kombinierten Wechselwirkungen zwischen dem Kernbrennstoff, der Umhüllung und den während der Reaktion gebildeten Spaltprodukten, haben sich jedoch aufgrund eines durch Bruchigwerden ergebenden Abspaltens von dem Behälter Probleme ergeben. Es wurde festgestellt, daß die dadurch bedingte mangelnde Leistungsfähigkeit durch lokalisierte mechanische Spannung begünstigt wird, die sich aufgrund von unterschiedlicher Ausdehnung von Brennstoff und Umhüllung ergibt (Spannungen in der Umhüllung sind an Spalten bzw. Rissen im Kernbrennstoff konzentriert). Es werden korrosive Spaltprodukte vom Kernbrennstoff abgegeben und sie sind an dem Schnittpunkt der Risse im Kernbrennstoff mit der Oberfläche der Umhüllung vorhanden. Die lokale Spannung wird durch eine hohe Reibung zwischen dem Brennstoff und der Umhüllung noch verstärkt.

100000  
- 89 -

3310054

Innerhalb der Begrenzungen eines abgedichteten Brennstoffelementes kann durch die langsame Umsetzung zwischen der Umhüllung und darin befindlichem Rest-Wasser, Wasserstoffgas erzeugt werden. Dieses Wasserstoffgas kann sich bis zu einem Niveau aufbauen, wo es unter gewissen Bedingungen zu einem lokalisierten Hydrieren der Umhüllung Anlaß geben kann mit den damit verbundenen Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften der Umhüllung. Die Umhüllung bzw. das Gehäuse wird auch nachteilig von solchen Gasen wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid über einen weiten Bereich von Temperaturen beeinflusst. Die Zirkoniumumhüllung eines Kernbrennstoffelementes ist ein oder mehreren der vorstehend aufgeführten Gase und den Spaltprodukten während der Bestrahlung in einem Kernreaktor ausgesetzt, und dies passiert trotz der Tatsache, daß diese Gase möglicherweise im Reaktorkühlmittel oder -reaktor nicht anwesend sind und sie außerdem soweit als möglich während der Herstellung von Umhüllung und Brennstoffelement aus der umgebenden Atmosphäre ausgeschlossen worden sind. Die gesinterten, hochschmelzenden und keramischen Massen, wie Urandioxid und andere Zusammensetzungen, die als Kernbrennstoff benutzt werden, setzen meßbare Mengen der vorgenannten Gase beim Erhitzen frei, z.B. während der Herstellung des Brennstoffelementes und sie setzen weiter Spaltprodukte während der Bestrahlung frei. Teilchenförmige hochschmelzende und keramische Massen, wie Urandioxid-Pulver und andere Pulver, die als Kernbrennstoff benutzt werden, setzen während der Bestrahlung sogar noch größere Mengen der vorgenannten Gase frei. Diese freigesetzten Gase können dann mit der Zirkoniumumhüllung, die Kernbrennstoff enthält, reagieren.

Im Lichte des Vorstehenden hat es sich also als erwünscht erwiesen, den Angriff der Umhüllung durch Wasser, Wasserdampf und anderen Gasen, insbesondere Wasserstoff möglichst gering zu halten, die vom Inneren des Brennstoffelementes aus während der Zeit, in der das Brennstoffelement im Betrieb ist, mit der Umhüllung reagieren. Eine Art, dies zu tun, bestand darin, Materialien zu finden, die chemisch rasch mit dem Wasser, Wasserdampf und anderen Gasen reagieren, um diese aus dem Inneren des Behälters zu entfernen. Solche Materialien werden Getter genannt.

3310054

10

- 1 -

Eine andere Art, dies zu erreichen, bestand darin, das Kernbrennstoffmaterial mit irgendwelchen Materialien zu überziehen, damit Feuchtigkeit nicht damit in Berührung gerät. Das Überziehen des Kernbrennstoffmaterials führt jedoch zu Problemen hinsichtlich der Zuverlässigkeit, da es schwierig ist, gleichmäßige Überzüge zu erhalten, die frei von Fehlern sind. Weiter kann die Beeinträchtigung des Überzuges zu Problemen hinsichtlich der Langzeitbrauchbarkeit des Kernbrennstoffmaterials führen.

In der Druckschrift GEAP-4555 vom Februar 1964 ist eine Verbundumhüllung aus einer Zirkoniumlegierung mit einer inneren Auskleidung aus korrosionsbeständigem Stahl beschrieben, die metallurgisch mit der Zirkoniumlegierung verbunden ist. Diese Verbundumhüllung wird hergestellt durch Strangpressen eines Hohlknüppels aus der Zirkoniumlegierung, der eine innere Auskleidung aus dem korrosionsbeständigen Stahl enthält. Diese Umhüllung hat den Nachteil, daß der korrosionsbeständige Stahl brüchige Phasen entwickelt, und die Schicht aus dem korrosionsbeständigen Stahl eine Neutronenabsorption aufweist, die etwa 10 bis 15 mal so groß ist, wie die einer Schicht der gleichen Dicke aus einer Zirkoniumlegierung.

In der US-PS 3 502 549 ist ein Verfahren zum Schützen von Zirkonium und seiner Legierungen durch elektrolytisches Abscheiden von Chrom beschrieben, wobei man ein Verbundmaterial enthält, das für Kernreaktoren brauchbar ist. Ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer auf Oberflächen von Zircaloy-2 und die nachfolgende Wärmebehandlung, um eine Oberflächendiffusion des elektrolytisch abgeschiedenen Metalles zu erhalten, ist in "Energia Nucleare", Band 11, Nr. 9 auf den Seiten 505 bis 508 (September 1964) beschrieben. In "Stability and Compatibility of Hydrogen Barriers Applied to Zirconium Alloys" von F. Brossa et al (Europäische Atomenergiekommision, Kernforschungszentrum der Gemeinschaft, EUR, 4098e, 1969) sind Verfahren zum Abscheiden verschiedener Überzüge und ihre Wirksamkeit als Wasserstoffdiffusionssperren zusammen mit einem Al-Si-Überzug als der vielversprechendsten Sperre gegen Wasserstoffdiffusion beschrieben. Verfahren zum Elektroplattieren von Nickel auf Zirkonium und Zirkoniumzinnlegierungen und das Wärmebehandeln dieser Legierungen.

19.03.83

3310054

11

- 8 -

zur Herstellung von Legierungs-Diffusionsverbindungen ist in "Electroplating on Zirconium and Zirconium-Tin" von W. C. Schickner et al in BMI-757, Technical Information Service, 1952 beschrieben.

In der US-PS 3 625 821 ist ein Brennstoffelement für einen Kernreaktor beschrieben, das ein Brennstoff umhüllendes Rohr aufweist, dessen innere Oberfläche mit einem Metall geringen Neutroneneinfangquerschnittes überzogen ist, wie Nickel und in dem fein zerteilte Teilchen eines abbrennbaren Giftes angeordnet sind.

In "Reactor Development Program Progress Report" vom August 1973 (ANL-RDP-19) ist eine Anordnung eines chemischen Getters aus einer zu verbrauchenden Schicht aus Chrom auf der inneren Oberfläche einer Umhüllung aus korrosionsbeständigem Stahl beschrieben.

Weiter hat man eine Sperre zwischen dem Kernbrennstoffmaterial und der Umhüllung angeordnet, siehe die US-PS 3 230 150 (Kupferfolie), die DE-AS 1 238 115 (Titanschicht), die US-PS 3 212 988 (eine Abschirmung aus Zirkonium, Aluminium oder Beryllium), die US-PS 3 018 238 (eine Sperre aus kristallinem Kohlenstoff zwischen dem  $\text{UO}_2$  und der Umhüllung aus einer Zirkoniumlegierung) und die US-PS 3 088 893 (eine Folie aus korrosionsbeständigem Stahl). Obwohl das Konzept des Anordnens einer Sperre vielversprechend ist, weisen doch einige der vorgenannten Druckschriften Materialien auf, die entweder nicht verträglich sind mit dem Kernbrennstoff (so kann sich Kohlenstoff mit dem Sauerstoff des Kernbrennstoffes verbinden) oder mit dem Behältermaterial (Kupfer und andere Metalle können mit dem Behälter reagieren und so dessen Eigenschaften ändern) oder mit der Kernspaltungsreaktion (so können diese Materialien als Neutronenabsorber wirken). Keine der genannten Druckschriften gibt eine Lösung für das Problem der lokalen chemisch-mechanischen Wechselwirkungen zwischen dem Kernbrennstoff und dem Behälter.

Weitere Arten des Herangehens hinsichtlich des Sperrenkonzeptes sind in der US-PS 3 969 186 beschrieben, wo ein hochschmelzendes

3310954

12

- 8 -

davon in Form eines Rohres oder einer Folie aus einer oder mehreren Schichten oder als Überzug auf der inneren Oberfläche der Umhüllung aufgebracht ist sowie in der US-PS 3 925 151, wo eine Auskleidung aus Zirkonium, Niob oder einer Legierung davon zwischen dem Kernbrennstoff und der Umhüllung zusammen mit einem Überzug aus einem eine hohe Schmierfähigkeit aufweisenden Material zwischen Auskleidung und der Umhüllung angeordnet ist.

In der US-PS 4 045 288 ist ein Verbundbehälter bzw. eine Verbundumhüllung aus einem Substrat aus einer Zirkoniumlegierung mit einer Metallsperre beschrieben, die metallurgisch an das Substrat gebunden ist und mit einer inneren Schicht aus einer Zirkoniumlegierung, die metallurgisch an die Metallsperre gebunden ist. Die Sperre ist ausgewählt aus Niob, Aluminium, Kupfer, Nickel, korrosionsbeständigem Stahl und Eisen. Die verdeckte Metallsperre vermindert die Korrosion durch Spaltprodukte und korrosive Gase, doch unterliegt sie der Rißbildung aufgrund von Spannungskorrosion und der Versprödung durch flüssiges Metall.

In der US-PS 4 200 492 ist ein Verbundbehälter aus einem Zirkonium-Legierungssubstrat mit einer Auskleidung aus Zirkoniumschwamm beschrieben. Die weiche Zirkoniumauskleidung minimiert lokale Beanspruchung und reduziert die Rißbildung durch Spannungskorrosion sowie die Versprödung durch flüssiges Metall, doch ist diese weiche Zirkoniumauskleidung einem Abrieb während der Herstellung und aufgrund von Oxidation unterworfen. Außerdem neigt diese Zirkoniumauskleidung dazu, rasch zu oxidieren, wenn ein Bruch in der Umhüllung auftreten sollte, durch den Wasser und/oder Dampf in den Brennstoffstab eintreten kann.

Es bestand daher nach wie vor die Aufgabe, ein Kernbrennstoffelement und insbesondere einen Behälter dafür zu entwickeln, der die obengenannten Probleme weitgehend löst.

Ein besonders wirksames Kernbrennstoffelement zur Verwendung im Kern eines Kernreaktors weist einen Verbundbehälter bzw. eine Verbundhülle auf, die eine Metallauskleidung aus einer verdünnten

13

3310054

Zirkoniumlegierung einschließt, die metallurgisch mit der inneren Oberfläche des Substrates des Behälters verbunden ist. Diese verdünnte Zirkoniumlegierung umfaßt Zirkonium und etwa 0,1 bis etwa 0,5, vorzugsweise etwa 0,2 bis etwa 0,4 Gew.-% Niob.

Das Substrat des Behälters ist, verglichen mit bekannten Behältern, hinsichtlich der Ausführung und Funktion unverändert und die Materialien hierfür werden aus Zirkoniumlegierungen ausgewählt. Die Zirkoniumlegierung für das Substrat der Umhüllung bzw. des Behälters hat einen höheren Gehalt an dem Zirkonium zugesetzten Legierungselementen als die Zirkoniumlegierung für die Auskleidung, die deshalb auch als verdünnte Zirkoniumlegierung bezeichnet wird.

Diese Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung bildet eine zusammenhängende Abschirmung zwischen dem Substrat und dem Kernbrennstoffmaterial, das in der Umhüllung gehalten wird. Weiter bildet die Auskleidung eine Abschirmung für die Zirkoniumlegierung des Substrates vor den Spaltprodukten und Gasen. Die Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung macht etwa 1 bis etwa 20 % der Dicke der Umhüllung aus.

Die Auskleidung bleibt während der Bestrahlung mit Bezug auf das Substrat relativ weich und minimalisiert daher lokale Spannungen innerhalb des Kernbrennstoffelementes und schützt so die Umhüllung vor Spannungskorrosionsrissen oder Flüssigmetallversprödung. Die Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung stellt eine bevorzugte Reaktionsstelle für eine Umsetzung mit flüchtigen Verunreinigungen oder Spaltprodukten dar, die innerhalb des Kernbrennstoffelementes vorhanden sind und auf diese Weise dient es dem Schutz des Substrates der Umhüllung bzw. des Behälters vor einem Angriff durch die flüchtigen Verunreinigungen oder Spaltprodukte.

3310054

14

- 8 -

Die vorliegende Erfindung hat den hervorragenden Vorteil, daß das Substrat der Umhüllung bzw. des Behälters vor Spannungskorrosionsrissen und Flüssigmetall-Versprödung sowie einem Kontakt mit Spaltprodukten, korrosiven Gasen usw. durch die Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung geschützt ist, wobei diese Auskleidung aufgrund ihrer Zusammensetzung keinen wesentlichen Neutroneneinfang, Beeinträchtigungen der Wärmeübertragung noch irgendwelche Unverträglichkeiten zwischen Brennstoff und Auskleidung einführt. Außerdem gibt die Auskleidung eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Oxidation durch Dampf oder heißes Wasser, verglichen mit nicht-legiertem Zirkonium für den Fall, daß die Umhüllung bricht.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Im einzelnen zeigen:

Figur 1 eine teilweise weggeschnittene Seitenansicht einer Kernbrennstoff-Baueinheit mit Kernbrennstoffelementen, die gemäß der vorliegenden Erfindung konstruiert sind und

Figur 2 eine vergrößerte Querschnittsansicht des Kernbrennstoffelementes nach Fig. 1, das die vorliegende Erfindung veranschaulicht.

Figur 1 zeigt eine Kernbrennstoff-Baueinheit 10, die aus einem rohrförmigen Strömungsmittelkanal 11 im allgemeinen quadratischen Querschnittes und einer Reihe darin angeordneter Brennstoffelemente oder -stäbe besteht. An seinem oberen Ende hat der Kanal 11 einen Hehebügel 12 und an seinem unteren Ende ein nicht-gezeigtes Nasenstück. Oben ist der Kanal 11 bei dem Auslaß 13 offen und das Nasenstück des unteren Endes ist ebenfalls mit Öffnungen für die Kühlmittelströmung versehen. Die Brennstoffelemente 14 sind in dem Kanal 11 mittels einer oberen Endplatte 15 und einer nicht-

15.03.04

3310054

15

- 8 -

gezeigten unteren Endplatte gehalten. Das flüssige Kühlmittel tritt üblicherweise durch die Öffnungen des Nasenstückes im unteren Ende der Baueinheit ein, streicht an den Brennstoffelementen 14 entlang nach oben und verläßt den Kanal durch den oberen Auslaß 13 mit einer höheren Temperatur in teilweise verdampften Zustand bei Siedewasserreaktoren oder in unverdampftem Zustand für Druckreaktoren.

Die Brennstoffelemente 14 sind an ihren Enden mittels Endstopfen 18, die an die Umhüllung 17 geschweißt sind, verschlossen. Diese Endstopfen können Zapfen 19 aufweisen, die das Montieren des Kernbrennstoffstabes in der Baueinheit erleichtern. Ein Hohlraum oder Plenum 20 ist an einem Ende des Elementes vorgesehen, um die longitudinale Ausdehnung des Brennstoffmaterials und die Ansammlung der vom Brennstoffmaterial abgegebenen Gase zu gestatten. Eine Einrichtung zum Zurückhalten des Kernbrennstoffmaterials in Form eines Spiralteiles 24 ist innerhalb des Raumes 20 angeordnet, um die Pelletkolonne an der axialen Bewegung, insbesondere während des Handhabens und Transportieren des Brennstoffelementes, zu hindern.

Das Brennstoffelement ist so gebaut, daß es einen ausgezeichneten thermischen Kontakt zwischen der Umhüllung und dem Brennstoffmaterial, ein Minimum an parasitärer Neutronenabsorption und Beständigkeit gegen Biegen und Vibration aufweist, welche letztere gelegentlich durch eine hohe Geschwindigkeit der Kühlmittelströmung verursacht werden.

Ein gemäß der vorliegenden Erfindung konstruiertes Kernbrennstoffelement 14 ist im Teilschnitt in Figur 1 gezeigt. Dieses Kernbrennstoffelement enthält einen Kern oder einen zentralen zylindrischen Abschnitt von Kernbrennstoffmaterial 16, das hier als eine Vielzahl von Brennstoffpellets aus spaltbarem und/oder Brutmaterial gezeigt ist, das in einer Umhüllung oder einem Behälter 17 angeordnet ist. In einigen Fällen können die Pellets von verschiedener Gestalt sein, wie zylindrisch oder kugelförmig und in anderen Fällen können andere Brennstoffformen benutzt werden, wie teilchenförmiger Kernbrennstoff. Für die vorliegende Erfindung ist die

3010034

16

- 10 -

physikalische Form des Kernbrennstoffes ohne Bedeutung. Es können verschiedene Kernbrennstoffmaterialien benutzt werden, einschließlich Uran-, Plutonium-, Thorium-Verbindungen und deren Mischungen. Ein bevorzugter Brennstoff ist Urandioxid oder eine Mischung von Urandioxid und Plutoniumdioxid.

Wie aus Figur 2 ersichtlich, bildet das Kernbrennstoffmaterial 16 den zentralen Kern des Brennstoffelementes 14 und ist von einer Umhüllung bzw. einem Behälter 17 umgeben, der auch als Verbundbehälter bezeichnet werden kann. Dieser Verbundbehälter schließt den spaltbaren Kern unter Lassung eines Spaltes 23 zwischen dem Kern und der Umhüllung während des Einsatzes in einem Kernreaktor ein. Der Verbundbehälter hat ein äußeres Substrat 21, das ausgewählt ist aus den üblichen Materialien hierfür, wie korrosionsbeständigem Stahl und Zirkoniumlegierungen, wobei gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das Substrat eine Zirkoniumlegierung ist, wie Zircaloy-2.

An das Substrat 21 ist auf seiner inneren Oberfläche metallurgisch eine Auskleidung 22 aus einer verdünnten Zirkoniumlegierung gebunden, so daß diese Auskleidung eine zusammenhängende Abschirmung des Substrates vor dem Kernbrennstoffmaterial 16 bildet. Diese Auskleidung macht vorzugsweise etwa 1 bis 20 % der Dicke der Umhüllung aus. Verdünnte Zirkoniumlegierung im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bedeutet eine Zirkoniumlegierung mit einem Legierungsgehalt, der ausreichend gering ist, um eine größere Duktilität zu gestatten als das Substratmaterial.

Es wäre schwierig, bei der kommerziellen Herstellung eine Auskleidung anzustreben, die weniger als 1 % der Dicke des Verbundbehälters ausmacht und mehr als 20 % der Dicke des Verbundbehälters für die Auskleidung bringen keinen weiteren Nutzen. Außerdem bedeuten mehr als 20 % der Dicke des Verbundbehälters eine entsprechende Verminderung der Dicke des Substrates und somit eine mögliche Schwächung des Verbundbehälters.

17

3310054

- 17 -

Die Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung dient als bevorzugte Reaktionsstelle für die gasförmigen Verunreinigungen und Spaltprodukte, und sie schützt das Substrat vor dem Kontakt und der Umsetzung mit solchen Verunreinigungen und Spaltprodukten und vermindert das Auftreten lokaler Spannungen.

Die verdünnte Zirkoniumlegierung der Auskleidung enthält etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-% Niob und vorzugsweise etwa 0,2 bis etwa 0,4 Gew.-% Niob, der Rest ist Zirkonium.

Eine verdünnte Zirkoniumlegierung mit etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-% Niob weist eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Korrosion oder Oxidation bei Kontakt mit heißem Wasser und Dampf auf, verglichen mit nicht-legiertem Zirkonium. Verdünnte Zirkoniumlegierungen mit weniger als etwa 0,1 Gew.-% Niob zeigen keine merkliche Zunahme in der Korrosionsbeständigkeit und sie sind bei der kommerziellen Herstellung schwer zu erhalten.

Niob ist in Zirkonium im Bereich von etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-% löslich. Obwohl dadurch eine gewisse Verstärkung aufgrund der Ausbildung der festen Lösung auftritt, ist die Menge des Niobs doch ausreichend gering, um die verdünnte Zirkoniumlegierung einem Versagen des Brennstoffstabes aufgrund einer Wechselwirkung zwischen Pellet und Umhüllung widerstehen zu lassen.

Oberhalb von etwa 0,5 Gew.-% bildet das Niob Ausfällungen, die die Festigkeit der Zirkoniumlegierung erhöhen und deren Duktilität oder Plastizität merklich vermindern. Eine obere Grenze von etwa 0,5 Gew.-% ist daher bevorzugt, um sicherzustellen, daß die verdünnte Zirkoniumlegierung sehr duktil und beständig gegenüber Strahlungshärtung bleibt, so daß die Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung auch nach längerer Bestrahlung die erwünschten strukturellen Eigenschaften beibehält, wie Streckgrenze und Härte, und dies bei Werten,

18. 04. 2004 10:34

- 12 -

die beträchtlich geringer sind als die üblicher Zirkoniumlegierungen. Tatsächlich härtet die Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung nicht so viel, wie übliche Zirkoniumlegierungen, wenn diese Strahlung ausgesetzt werden, und diese Eigenschaft gestattet es der Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung zusammen mit ihrer von Anfang an geringen Streckgrenze sich plastisch zu deformieren und durch Pellets induzierte Spannungen in der Umhüllung abzubauen. Solche Spannungen können zum Beispiel durch Quellen der Pellets aus Kernbrennstoff bei den Reaktorbetriebsbedingungen (300 - 350°C) auftreten, durch die das Pellet in Berührung mit der Umhüllung kommt.

Eine Auskleidung aus einer verdünnten Zirkoniumlegierung, die etwa 0,2 bis etwa 0,4 Gew.-% Niob enthält, ist besonders bevorzugt, da eine Zirkoniumlegierung in diesem Bereich eine bevorzugte Kombination von Korrosionsbeständigkeit und Duktilität aufweist. Unterhalb von 0,2 % Niob im Zirkonium beginnt die Korrosionsbeständigkeit sich dem Wert von Zirkoniumschwamm anzunähern. Es ist besonders bevorzugt, daß die Auskleidung maximal 0,4 Gew.-% Niob enthält, um sicherzustellen, daß diese Legierung nicht außerhalb des Bereiches der festen Löslichkeit von Niob in Zirkonium liegt, unabhängig von der thermischen Beanspruchung, der der Brennstoffstab während längerer Zeitdauer ausgesetzt ist, um so eine fortgesetzte Duktilität sicherzustellen.

Die Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung, die etwa 0,1 bis etwa 0,5 und vorzugsweise etwa 0,2 bis etwa 0,4 Gew.-% Niob umfaßt, und die eine Dicke von etwa 1 bis 20 % und vorzugsweise von etwa 5 bis 15 % der Dicke des Verbundbehälters hat, und die mit einem Substrat aus einer üblichen Zirkoniumlegierung verbunden ist, sorgt für eine Spannungsverminderung bei Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, insbesondere der Beständigkeit gegenüber Oxidation durch heißes Wasser und Dampf im Falle eines Bruches der Umhüllung.

19  
- 13 -

3310054

Die Reinheit des Zirkoniummetalles, das mit dem Niob legiert ist, ist wichtig und dient dazu, der Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung spezielle Eigenschaften zu verleihen. Im allgemeinen enthält das Zirkoniummetall Verunreinigungen von mindestens 1000 ppm und weniger als 5000 ppm, vorzugsweise weniger als 4200 ppm (jeweils Gew.-Teile). Von diesen Verunreinigungen kann Sauerstoff bis zu etwa 1000 ppm vorhanden sein.

Der Verbundbehälter des Kernbrennstoffelementes weist eine Auskleidung aus verdünnter Zirkoniumlegierung auf, die metallurgisch mit dem Substrat verbunden ist. Eine metallographische Untersuchung zeigt, daß es ausreichend Querdiffusion zwischen dem Substrat und der Auskleidung gegeben hat, um metallurgische Bindungen zu bilden, daß aber die Querdiffusion nicht ausgereicht hat, um eine merkliche Legierung des Substrates mit der Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung zu bewirken.

Zu den üblichen Zirkoniumlegierungen, die als Substrate brauchbar sind, gehören Zircaloy-2 und Zircaloy-4. Zircaloy-2 enthält etwa 1,5 Gew.-% Zinn, 0,12 Gew.-% Eisen, 0,09 Gew.-% Chrom und 0,005 Gew.-% Nickel. Zircaloy-2 wird in Wasser-gekühlten Reaktoren viel benutzt. Zircaloy-4 enthält weniger Nickel als Zircaloy-2 aber etwas mehr Eisen als dieses.

Der für die Kernbrennstoffelemente benutzte Verbundbehälter kann nach einem der folgenden Verfahren hergestellt werden:

Nach einem Verfahren wird ein Rohr aus dem Material der Auskleidung, d. h. aus der verdünnten Zirkoniumlegierung in einen Hohlknüppel aus dem Material eingeführt, der für das Substrat ausgewählt ist. Dann unterwirft man diese beiden Teile einer Explosionsverbindung des Rohres mit dem Knüppel. Danach wird der Verbundkörper bei Temperaturen von etwa 540 bis etwa 760°C stranggepreßt und der stranggepreßte Verbundkörper einer üblichen Rohrverengung unterworfen, bis die erwünschte Größe der Umhüllung erhalten ist. Die relative Wandstärke des Hohlknüppels und der Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung werden so aus-

20

- 14 -

gewählt, daß man die erwünschten Dicken für das fertige Behälterrohr erhält.

Bei einem anderen Verfahren wird ein Rohr aus dem Auskleidungsmaterial, der verdünnten Zirkoniumlegierung, in einen Hohlknüppel aus dem Material eingesetzt, das für das Substrat ausgewählt ist. Dann unterwirft man beides einem Erhitzen, wie für 8 Stunden auf  $750^{\circ}\text{C}$  unter Druckspannung, um einen guten Kontakt von Metall zu Metall sicherzustellen und ein Diffusionsverbinden zwischen Rohr und Knüppel zu bewirken. Der durch Diffusionsverbindung erhaltene Verbundkörper wird dann in üblicher Weise stranggepreßt und der stranggepreßte Verbundkörper wird dem üblichen Rohrverengen unterworfen, bis die gewünschte Größe des Behälters erhalten ist.

Bei einem weiteren Verfahren wird ein Rohr aus dem Auskleidungsmaterial, der verdünnten Zirkoniumlegierung, in einen Hohlknüppel des Materials eingeführt, das für das Substrat ausgewählt ist, und beides wird unter Anwendung der üblichen Rohrstrangpreßtechnik, wie oben beschrieben, stranggepreßt. Der stranggepreßte Verbundkörper wird dem üblichen Rohrverengen unterworfen, bis die erwünschte Größe der Umhüllung erhalten ist.

Die vorgenannten Verfahren zum Herstellen des Verbundbehälters der vorliegenden Erfindung sind wirtschaftlich gegenüber anderen Verfahren, die beim Herstellen von Umhüllungen benutzt werden, wie das Elektroplattieren oder das Vakuumbedampfen.

Ein Kernbrennstoffelement kann hergestellt werden, indem man einen Verbundbehälter nach der vorliegenden Erfindung, der an einem Ende offen ist, mit Kernbrennstoffmaterial soweit füllt, daß an dem offenen Ende ein Hohlraum bleibt, man in diesen Hohlraum die Einrichtung zum Festhalten des Kernbrennstoffes einführt und das offene Ende des Behälters verschließt, wobei der Hohlraum in Verbindung mit dem Kernbrennstoff steht und dann das Ende des Behälters so mit dem Verschuß verbindet, daß dieses Ende abgedichtet ist.

21

3310554

- 15 -

Die vorliegende Erfindung hat mehrere Vorteile, die eine lange Betriebsdauer des Brennstoffelementes fördern, einschließlich der Verminderung der chemischen Wechselwirkung mit der Umhüllung, der Minimalisierung lokaler Spannungen am Substratteil der Umhüllung aus der Zirkoniumlegierung, der Minimalisierung der Spannungskorrosion des Substratteiles der Umhüllung und die Verminderung der Wahrscheinlichkeit, daß ein Abspalten oder Reißen in dem aus Zirkoniumlegierung bestehenden Substrat auftritt.

Zusätzlich zur Minimalisierung von Spannung und Spannungskorrosion des Substrates ist die Auskleidung aus der verdünnten Zirkoniumlegierung auch beständig gegenüber Oxidation durch Dampf und heißes Wasser für den Fall, daß ein Bruch in der Umhüllung auftritt, während nicht-legiertes Zirkonium unter solchen Bedingungen rasch oxidiert. Die verdünnte Zirkoniumlegierung hat eine Plastizität, die ähnlich der von nicht-legiertem Zirkonium ist, und bietet also dessen Nutzen, während sie gleichzeitig die genannte verbesserte Korrosionsbeständigkeit aufweist.

Eine wichtige Eigenschaft des Verbundbehälters nach der vorliegenden Erfindung ist die, daß die vorgenannten Verbesserungen erzielt werden, ohne daß eine nennenswerte zusätzliche Neutronenabsorption in Kauf zu nehmen ist. Ein solcher Verbundbehälter ist für Kernreaktoren gut akzeptierbar, da die Umhüllung während eines Unfalls, der mit Kühlmittelausfall oder dem Fallenlassen eines Steuerstabes verbunden ist, kein Eutektikum bilden würde. Weiter hat der Verbundbehälter eine sehr wenig eingeschränkte Wärmeübertragung, da es keine thermische Barriere für die Wärme gibt, wie sie auftritt, wenn eine separate Folie oder Auskleidung in das Brennstoffelement eingeführt wird. Auch kann der Verbundbehälter nach der vorliegenden Erfindung während der verschiedenen Stufen der Herstellung und des Betriebes mittels zerstörungsfreier Testverfahren untersucht werden.

22

Leerseite

23

Nummer: 33 10 054  
 Int. Cl.<sup>3</sup>: G 21 C 3/20  
 Anmeldetag: 19. März 1983  
 Offenlegungstag: 13. Oktober 1983

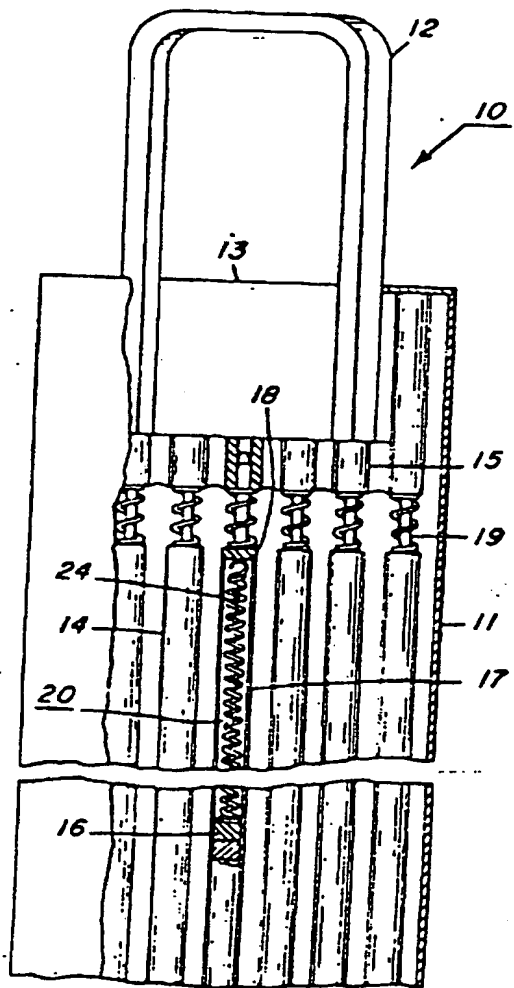


Fig. 1

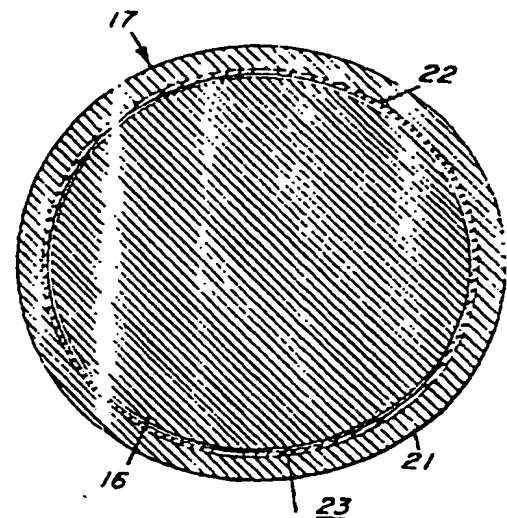


Fig. 2